

Verfahren zum Herstellen von Phthalsäuredichlorid

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Phthalsäuredichlorid (Benzol-1,2-dicarbonsäure-dichlorid) aus Phthalsäureanhydrid.

Es ist bereits bekannt, dass Phthalsäuredichlorid aus Phthalsäureanhydrid durch Umsetzung mit geeigneten Mitteln zur Einführung von Chlor („Chlorierungsmitteln“) hergestellt werden kann.

So erhält man beispielsweise Phthalsäuredichlorid durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Trichlormethan oder Tetrachlormethan in Gegenwart von Zinkchlorid (vgl. US 2,051,096). Diese Umsetzung erfordert jedoch sehr hohe Temperaturen; außerdem sind Trichlormethan bzw. Tetrachlormethan heute für industrielle Belange sehr problematische Reaktionskomponenten.

Man kann Phthalsäuredichlorid auch durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Thionylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid erhalten (vgl. J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 206-208). Auch diese Umsetzung erfordert sehr hohe Temperaturen. Ausbeute und Qualität des Produktes sind bei dieser Methode nicht ganz zufriedenstellend.

Weiter kann man Phthalsäuredichlorid auch durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Phosphor(V)-chlorid (Phosphorpentachlorid) erhalten (vgl. Can. J. Chem. 1970, 48, 3566-3571). Auch hierbei ist die Ausbeute an dem gewünschten Produkt sehr unbefriedigend.

Als weitere Möglichkeit zur Herstellung von Phthalsäuredichlorid ist die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Trichlormethylisocyaniddichlorid in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid bekannt (vgl. DE-A 20 36 171). Hierbei fällt jedoch Chlorcarbonylisocyaniddichlorid als Koppelprodukt an.

Schließlich ist auch die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Phosgen in Chlorbenzol in Gegenwart von N,N-Dimethyl-formamid als Möglichkeit zur Herstellung von Phthalsäuredichlorid bekannt (vgl. US 3,810,940). Auch hierbei ist die Ausbeute an dem gewünschten Produkt nicht ganz zufriedenstellend.

5

Es bestand also die Aufgabenstellung, ein für die industrielle Realisierung geeignetes Verfahren zur Verfügung zu stellen, durch welches Phthalsäuredichlorid aus einem gut zugänglichen Ausgangsstoff wie z.B. Phthalsäureanhydrid, unter Verwendung wohlfeiler Hilfsstoffe, unter vertretbarem Energieaufwand, und unter Vermeidung
10 des Anfallens größerer Mengen an Koppelprodukten, in sehr guten Ausbeuten erhalten werden kann.

15

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass ausgehend von Phthalsäureanhydrid bei Verwendung von Phosgen als Mittel zur Einführung von Chlor und einem Hilfsstoff aus der Reihe der N,N-Dialkyl-formamide sowie einem inerten Verdünnungsmittel das gewünschte Produkt Phthalsäuredichlorid in hohen Ausbeuten und in sehr guter Qualität erhalten werden kann, wenn man das Eindosieren von Phosgen und N,N-Dialkyl-formamid nicht in einem Zug durchführt, sondern beide Komponenten jeweils kontinuierlich oder „semi-kontinuierlich“ zudosiert.

20

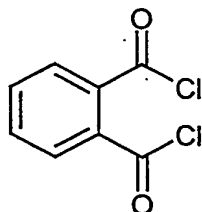
Im Sinne der Erfindung heißt kontinuierlich, dass die jeweilige Reaktionskomponente (Phosgen und/oder N,N-Dialkyl-formamid) ständig gleichmäßig über die gesamte Reaktionszeit in das Reaktionsgemisch eindosiert wird.

25

Im Sinne der Erfindung heißt „semi-kontinuierlich“, dass die jeweilige Reaktionskomponente (Phosgen und/oder N,N-Dialkyl-formamid) portionsweise, auf definierte Zeitabschnitte verteilt in das Reaktionsgemisch eindosiert wird. Dabei sind die einzelnen Portionen bevorzugt gleich groß und die einzelnen Zeitabschnitte bevorzugt gleich lang.

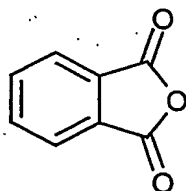
30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also ein Verfahren zum Herstellen von Phthalsäuredichlorid der Formel (I)



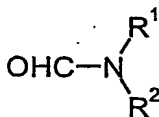
(I)

5 in dem man Phthalsäureanhydrid der Formel (II)



(II)

mit Phosgen in Gegenwart eines N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III)



(III)

10

in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl stehen,

15

und in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C umsetzt,

dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Mengen des Phosgens und des N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III) jeweils unabhängig voneinander kontinuierlich oder „semi-kontinuierlich“ eindosiert werden.

20

Nach Durchführung der Umsetzung kann das gewünschte Produkt durch Destillation in hoher Ausbeute und in sehr guter Qualität erhalten werden.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren aus Ausgangsstoff einzusetzende Phthalsäureanhydrid der Formel (II) ist eine bekannte, handelsübliche Synthesechemikalie.

Das als Mittel zu Einführung von Chlor eingesetzte Phosgen ist ebenfalls bekannt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Verwendung eines N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III) durchgeführt. In dieser Formel (III) stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl, besonders bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl.

10

Als Beispiele für N,N-Dialkyl-formamide der Formel (III) seien genannt:

N,N-Dimethyl-formamid, N,N-Diethyl-formamid, N,N-Di-n-propyl-formamid, N,N-Diisopropyl-formamid, N,N-Di-n-butyl-formamid und N,N-Diisobutyl-formamid.

15

Die N,N-Dialkyl-formamide sind bekannte organische Synthesechemikalien bzw. Reagenzien.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen vor allem in Betracht: Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol. Toluol und Chlorbenzol werden als Verdünnungsmittel besonders bevorzugt.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann innerhalb eines relativ großen Temperaturbereichs durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 40°C und 120°C , insbesondere zwischen 55°C und 100°C durchgeführt.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 50 bar, bevorzugt zwischen 1 bar und 10 bar – durchzuführen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol Phthalsäureanhydrid der Formel (II) im allgemeinen zwischen 1,2 Mol und 2,5 Mol, vorzugsweise zwischen 1,4 Mol und 2,2 Mol Phosgen, und ferner zwischen 0,01 Mol und 0,20 Mol, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,10 Mol N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Phthalsäureanhydrid in einem inerten Verdünnungsmittel vorgelegt, und die Mischung wird auf die Umsetzungstemperatur aufgeheizt.

Dann werden das Phosgen und das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) jeweils entweder kontinuierlich über die ganze Umsetzungszeit verteilt oder „semi-kontinuierlich“, d.h. auf etwa gleich lange Zeitabschnitte verteilt und entsprechend der Zahl dieser Zeitabschnitte auf etwa gleich große Portionen unterteilt, portionsweise eindosiert.

In einer bevorzugten Variante wird sowohl das Phosgen als auch das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) kontinuierlich eindosiert.

In einer anderen bevorzugten Variante wird sowohl das Phosgen als auch das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) auf mehrere Portionen verteilt „semi-kontinuierlich“ eindosiert.

In einer weiteren bevorzugten Variante wird das Phosgen kontinuierlich eindosiert, während das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) auf mehrere Portionen verteilt „semi-kontinuierlich“ eindosiert wird.

In einer weiteren bevorzugten Variante wird das Phosgen auf mehrere Portionen verteilt „semi-kontinuierlich“ eindosiert, während das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) kontinuierlich eindosiert wird.

Besonders vorteilhaft ist jeweils eine Umsetzungsdauer von 5 bis 15 Stunden (in Abhängigkeit von der Ansatzgröße), wobei vorteilhaft alle 15 bis 90 Minuten eine Zudosierung des N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III) erfolgt und das Phosgen kontinuierlich oder „semi-kontinuierlich“ eindosiert wird.

5

Nach Ende der Zugabe von Phosgen und N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) wird die Reaktionsmischung vorteilhaft noch 1 bis 2 Stunden bei der angegebenen Umsetzungstemperatur gehalten und anschließend durch Destillation unter vermindertem Druck aufgearbeitet.

10

Das erfindungsgemäße Herstellen von Phthalsäuredichlorid wird in den nachstehenden Beispielen beschrieben, welche die obige Beschreibung weiter illustrieren. Die Beispiele sind jedoch nicht in einschränkender Weise zu interpretieren.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5 148 g (1,0 Mol) Phthalsäureanhydrid werden in 150 ml Toluol aufgenommen, und die Mischung wird auf 70°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 6 Stunden lang jede Stunde 0,8 g (5 mMol) – Gesamtmenge: 5,6 g – N,N-Dibutyl-formamid und 19,8 g (0,2 Mol) – Gesamtmenge: 138,5 g – Phosgen eindosiert (insgesamt 7 Portio-
10 nen beginnend mit Stunde 0). Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei 70°C nachgerührt. Überschüssiges Phosgen und Verdünnungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Das als Rückstand erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

15 Man erhält 184 g (91 % der Theorie) Phthalsäuredichlorid vom Siedepunkt 123°C (bei 8 mbar).

Beispiel 2

20 148 g (1,0 Mol) Phthalsäureanhydrid werden in 250 ml Chlorbenzol aufgenommen, und die Mischung wird auf 75°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird nach Zugabe von 1,6 g N,N-Dibutyl-formamid (Gesamtmenge: 11,2 g, 71 mMol) Phosgen in einem gleichmäßigen Strom eingeleitet, wobei jeweils in etwa 45 Minuten etwa 28 g Phosgen eindosiert werden. Jeweils nach etwa 45 Minuten werden 1,6 g N,N-Di-
25 butyl-formamid zur Mischung gegeben bis die Gesamtmenge verbraucht ist (Phosgen: insgesamt 198 g, 2,0 Mol). Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei 75°C nachgerührt. Überschüssiges Phosgen wird dann durch Einleiten von Stickstoff weitgehend entfernt, und das Verdünnungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Das als Rückstand erhaltene Rohprodukt wird durch
30 Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

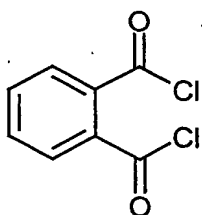
Man erhält 176 g (87 % der Theorie) Phthalsäuredichlorid vom Siedepunkt 112°C (bei 4 mbar).

Beispiel 3

- 148 g (1,0 Mol) Phthalsäureanhydrid werden in 250 ml Chlorbenzol aufgenommen, und die Mischung wird auf 75°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird nach Zugabe
- 5 von 0,75 g N,N-Dimethyl-formamid (Gesamtmenge: 5,2 g, 71 mMol) Phosgen in einem gleichmäßigen Strom eingeleitet, wobei jeweils in etwa 45 Minuten etwa 28 g Phosgen eindosiert werden. Jeweils nach etwa 45 Minuten werden 0,75 g N,N-Dimethyl-formamid zur Mischung gegeben, bis die Gesamtmenge verbraucht ist
- 10 (Phosgen: insgesamt 198 g, 2,0 Mol). Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei 75°C nachgerührt. Überschüssiges Phosgen wird dann durch Einleiten von Stickstoff weitgehend entfernt und das Verdünnungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Das als Rückstand erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.
- 15 Man erhält 184 g (91 % der Theorie) Phthalsäuredichlorid vom Siedepunkt 112°C (bei 4 mbar).

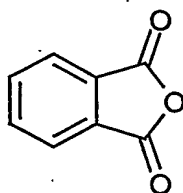
Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Phthalsäuredichlorid der Formel (I)



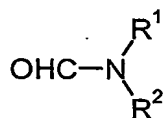
(I)

in dem man Phthalsäureanhydrid der Formel (II)



(II)

mit Phosgen in Gegenwart eines N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III)



(III)

in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl stehen,

und in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C umgesetzt,

dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Mengen des Phosgens und des N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III) jeweils unabhängig voneinander kontinuierlich oder „semi-kontinuierlich“ eindosiert werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das N,N-Di-alkyl-formamids der Formel (III) kontinuierlich eindosiert wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das N,N-Di-alkyl-formamids der Formel (III) „semi-kontinuierlich“ eindosiert wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosgen kontinuierlich eindosiert wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosgen „semi-kontinuierlich“ eindosiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/60 C07C63/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 810 940 A (HAUSER C) 14 May 1974 (1974-05-14) cited in the application column 1, line 40-44 column 1, line 58 -column 2, line 64	1, 4, 5
Y	examples 1,4	1-5
X	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 198140 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1981-72517D XP002261519	1, 4, 5
Y	& JP 56 103131 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 18 August 1981 (1981-08-18) abstract	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2003

Date of mailing of the international search report

28/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08684

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3810940	A	14-05-1974	NONE	
JP 56103131	A	18-08-1981	JP 1481726 C	27-02-1989
			JP 63032775 B	01-07-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08684

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/60 C07C63/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 810 940 A (HAUSER C) 14. Mai 1974 (1974-05-14) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 40-44 Spalte 1, Zeile 58 - Spalte 2, Zeile 64 Beispiele 1,4	1, 4, 5
Y		1-5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198140 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1981-72517D XP002261519 & JP 56 103131 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 18. August 1981 (1981-08-18) Zusammenfassung	1, 4, 5
Y		1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3810940 A	14-05-1974	KEINE	
JP 56103131 A	18-08-1981	JP 1481726 C	27-02-1989
		JP 63032775 B	01-07-1988